



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering


<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

The Synergistic Effect of Iodide on the Inhibitory Activity of Agarose towards Iron Corrosion

Research Article

Zohreh Moradi¹, Zahra Yavari² , Salameh Nematian³

DOI: [10.22067/jmme.2025.90558.1165](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.90558.1165)

1- Introduction

In recent years, the polymers have been considered as effective inhibitors of the corrosion process of various metals. Natural polymers as economically affordable inhibitors recently have attracted lots of attentions. The agar gel composition, which can be extracted from seaweed, contains two polysaccharides called agarose and agarpectin. Agarose has high solubility in water due to its hydroxyl and ether groups. The presence of a significant number of oxygen heteroatoms in the structure of this neutral polymer increases the electron density around the molecule and hence, agarose can be a suitable inhibitor for preventing metal corrosion in aqueous environments. On the other side, the presence of halides in the polymer structure improves their inhibitory efficiency against metal corrosion. The large radius of the halide ion makes it easier to polarize and improves the adsorption of the inhibitor on the metal surface. The electron density of halides makes them a good electron donor. Among the different halides, iodide with a large radius and low electronegativity could be considered as a suitable choice for inhibitor production. Accordingly, in the current research the agarose was used as a polymeric inhibitor of iron corrosion in acidic media; and the improvement of its inhibitory activity in the presence of different ratios of iodide were investigated.

2. Experimental

Inhibitor samples were prepared by mixing agarose and potassium iodide in 0.5 M hydrochloric acid for 4 h with different mass ratios of agarose to KI as 0:4, 1:3, 2:2 and 3:1 and were named AG, AG-I, AG-2I and AG-3I, respectively. At the end of the mixing time, the obtained precipitates were filtered using a Buchner funnel and grade 1 Whatman filter paper and washed with double distilled water to remove excess acid concentrations. The precipitates were dried at 50°C for 12 h. Iron pieces with a thickness of 1 mm and an area of $1 \times 1 \text{ cm}^2$ were cut and were mechanically polished with 150 to 2000 grit sandpaper. Acetone was used to remove organic

contaminants from the iron surface. Gravimetric and microscopic studies were performed on these samples. A three-electrode system connected to a SAMA electroanalyzer was used for open circuit potential (OCP) and Tafel polarization analysis. An N302 Atuo lab PG STSTE instrument was used for electrochemical impedance spectroscopy. The morphology of the iron surface was examined using a scanning electron microscope (SEM). The topography of the iron samples in the presence of inhibitors was monitored using an atomic force microscope (AFM).

3. Result and Discussion

The results of polarization studies for iron samples with a unit surface area in 0.5 M sulfuric acid in the presence of inhibitors are given in Table 1.

Increasing the iodine to agarose ratio in the inhibitor structure increases the electron density and enhances the inhibitor performance. The presence of the inhibitor changes the slopes of the anodic and cathodic branches of the Tafel curve. According to Table 1, the simultaneous change in the anodic and cathodic slopes with increasing inhibitor concentration confirms the effect of the inhibitor on both half-reactions of corrosion. It is concluded that the introduced inhibitors are of mixed type. Electrochemical impedance spectroscopy was investigated for iron samples in 0.1 M sulfuric acid solution in the absence and presence of various inhibitors at open circuit potential and frequency range of 0.10-10 kHz. Based on the observed results, the circuit $[R_s(QR_{CT})]$ is proposed as the equivalent circuit; where R_s represents the solution resistance, R_{CT} is the charge transfer resistance, and Q is a non-ideal capacitor. The produced double layer planes between the electrolyte, non-parallel electrode surface and heterogeneous and rough electrode plane resulted in the unsymmetric and elliptical Nyquist semicircle; in other words, a non-ideal capacitor has been formed.

Gravimetric studies were performed for iron samples in the absence and presence of inhibitors at 20 °C for 2 h.

*Manuscript received September 17, 2024, Revised December 14, 2024, Accepted May 15, 2025.

¹ Graduated in applied chemistry, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

² Corresponding author: Assistant Professor, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran. Email: z_yavari@chem.usb.ac.ir

³ Graduated in Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Table 1 - Tafel polarization parameters for iron corrosion in the absence and presence of 9 mg/l inhibitor in 0.5 M sulfuric acid solution

Inhibitor	OCP (V)	E _{cor} (v)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R _p (Ω)	I _{cor} (mA/cm ²)	C.R. (mpy)	%I.E.	θ
Blank	-0.600	-0.681	0.10	0.12	55.28	0.389	177.67	-	-
AG	-0.585	-0.687	0.08	0.10	78.40	0.235	107.43	39.59	0.36
AG-I	-0.603	-0.647	0.13	0.09	100.5	0.226	103.50	41.90	0.42
AG-2I	-0.605	-0.646	0.09	0.07	85.42	0.197	90.13	49.36	0.49
AG-3I	-0.595	-0.652	0.09	0.09	123.7	0.158	72.15	59.38	0.59

The mass loss in the presence of inhibitor was reduced compared to blank solution. The order of inhibitory efficiency was AG-3I>AG-2I>AG-I>AG. Adding KI increased inhibitory efficiency of AG.

4. Conclusion

Agarose-iodide samples with different ratios were prepared; and effect of iodide on agarose as iron corrosion inhibitor was investigated in acid. As a result, the inhibitory performance of agarose was significantly improved in the presence of higher proportions of potassium iodide. The results showed that the introduced inhibitors are mixed inhibitors with physical adsorption ability. EIS results showed that iodide-containing inhibitors increased the charge transfer resistance by changing the electrical double layer structure. EIS results showed that iodide-containing inhibitors increased the charge transfer resistance by changing the electrical double layer. Based on the results of Tafel polarization, the surface coverage for the four inhibitors AG, AG-I, AG-2I, and AG-3I had an increasing trend of 0.36, 0.42, 0.49, and 0.59, respectively, at a concentration of 9 mg/l of the inhibitor. It seems that the incorporation of iodide into the polymer structure improves the electron density of the polymer. Based on gravimetric studies at different temperatures and the values obtained for $\Delta S\#$, in the mechanism of the corrosion process in the presence of inhibitors, the rate-determining step is the metal dissolution step.



اثر هم افزایی یدید بر فعالیت بازدارندگی آگارز نسبت به خوردگی آهن*

مقاله پژوهشی

سلامه نعمتیان^(۳)



زهرا یآوری^(۲)

زهره مرادی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.90558.1165

چکیده در صنعت، پلیمرها به عنوان بازدارنده های خوردگی کارآمد شناخته می شوند. در این میان، پلیمرهای طبیعی با دسترسی آسان و قیمت اندک مورد توجه هستند. در کار حاضر، کارایی بازدارندگی خوردگی توسط آگارز به دلیل داشتن اتم های اکسیژن متعدد در ساختار، که قابلیت پروتونه شدن در اسید را دارند، بررسی شد. با افزودن یدید به ساختار آگارز، میزان قطبش پذیری و چگالی الکترونی آن تقویت گردید. از این رو، میزان خوردگی نمونه های آهن در سولفوریک اسید و مخلوط آگارز - یدید پتاسیم با نسبت جرمی مختلف (AG:I AG:2I AG:3I) به عنوان بازدارنده بررسی شد. کارایی چهار بازدارنده معرفی شده، با تکنیک های مختلفی از جمله پلاریزاسیون تافل، گراویمتری، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپی نیروی اتمی و میکروسکوپی الکترونی روبشی مقایسه گردید. بر اساس نتایج گراویمتری در حضور ۰/۵ g/l بازدارنده، درصد بازدارندگی خوردگی از ۴۴/۱۴٪ برای AG به ۸۸/۶۸٪ برای AG:3I رسید. پلیمر یددار با بهبود پوشاندگی سطح، نقش یک بازدارنده مختلط را با جذب فیزیکی روی سطح و تأثیر بر نیم واکنش های آنودی و کاتدی خوردگی ایفا کرد. وجود یدید در ساختار آگارز چگالی الکترونی پلیمر بازدارنده را افزایش می دهد و عملکرد بازدارندگی آن را تقویت می کند.

واژه های کلیدی آگارز، منحنی تافل، بازدارنده مختلط، تست گراویمتری، پوشاندگی سطح.

The Synergistic Effect of Iodide on the Inhibitory Activity of Agarose towards Iron Corrosion

Zohreh Moradi

Zahra Yavari

Salameh Nematian

Abstract In industry, the polymers are known as efficient corrosion inhibitors. Among them, the natural polymers are of interest with easy access and low price. In the present work, the corrosion inhibition efficiency of agarose was investigated due to the presence of numerous oxygen atoms in the structure, which are capable of protonation in acid. The polarizability and electron density of agarose were enhanced by adding iodide to its structure. Therefore, the corrosion rate of iron samples was investigated in sulfuric acid and the agarose - potassium iodide mixture with different mass ratios (AG, AG:I, AG:2I and AG:3I) as inhibitors. The efficiency of four introduced inhibitors was compared with different techniques such as: Tafel polarization, gravimetry, electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Based on the gravimetric results in the presence of 0.5 g/l inhibitor, the percentage of corrosion inhibition increased from 44.14% for AG to 88.68% for AG:3I. Iodine-containing polymer to improve surface Coverage acted as a mixed inhibitor by physically adsorbing on the surface and affecting the anodic and cathodic half-reactions of corrosion. The presence of iodide in the structure of agarose increases the electron density of the inhibitory polymer and strengthens its inhibitory function.

Keywords Agarose, Tafel Curve, Mixed Inhibitor, Gravimetric Analysis, Surface Coverage.

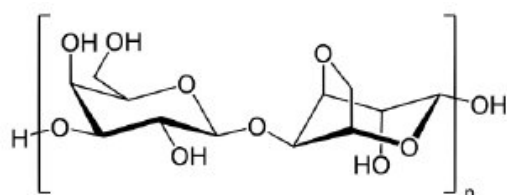
* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۶/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۲/۲۷ می باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان. Email: z_yavari@chem.usb.ac.ir

(۳) دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان.

تشکیل می‌دهد. ساختار آگارز در شماتیک (۱) آورده شده است [11].



شماتیک ۱ ساختار شیمیایی آگارز [11]

همان طور که در شماتیک (۱) نشان داده شده است، آگارز یک پلیمر خطی متشکل از واحدهای دی‌ساکارید آگاروبیوز می‌باشد. واحدهای گالاکتوز و گالاکتوپیرانوز متصل شده توسط پیوندهای گلیکوزیدی در ساختار مشخص می‌باشند. زنجیره‌های پلیمری آگارز الیاف مارپیچی را تشکیل می‌دهند. در هر زنجیره آگارز حدود ۸۰۰ مولکول گالاکتوز وجود دارد [12]. آگارز بسیار متخلخل، از نظر مکانیکی مقاوم، از نظر شیمیایی و فیزیکی بی‌اثر و به شدت آب‌دوست می‌باشد. در سال ۲۰۱۶ گروهی از پژوهشگران طیف گسترده‌ای از روش‌های مشتق‌سازی با اصلاح شیمیایی هیدروکسیل‌های پلیمری آگارز را، به منظور تثبیت آنزیم‌ها روی آگارز، مورد بررسی قرار دادند [13]. نتایج آن‌ها نشان داد که ویژگی‌های آگارز با ایجاد پیوند با دوپانت‌ها می‌تواند بهبود یابد. آگارز به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیلی و اتری، انحلال‌پذیری بالایی در آب دارد [14]. حضور تعداد قابل توجهی هترواتم اکسیژن در ساختار این پلیمر خنثی، چگالی الکترونی اطراف مولکول را افزایش می‌دهد و از این رو، آگارز می‌تواند یک بازدارنده مناسب برای جلوگیری از خوردگی فلزات در محیط‌های آبی باشد [15]. در یک محیط خورنده اسیدی، اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار آگارز می‌توانند پروتونه شوند و به عنوان دهنده الکترون عمل کنند؛ بنابراین، جذب سطحی بازدارنده بر سطح فلز، قوی‌تر خواهد بود.

حضور هالیدها در ساختار پلیمر، به منظور بهبود کارایی بازدارندگی آن در برابر خوردگی فلزات، قبلاً مورد بررسی پژوهشگرانی بوده است [16,17]. این در حالی است که هیچ گزارشی در مورد تأثیر هالیدها، بر مهار خوردگی فلزات در محیط‌های خورنده مانند محلول اسیدی وجود ندارد [18]. به نظر می‌رسد هم‌افزایی پلیمرها با یون‌های هالید، منجر به مصرف کمتر

مقدمه

اسیدها الکترولیت‌های پرکاربرد در فرایندهای مختلف صنعتی می‌باشند. آهن و آلیاژهای آن نیز به طور گسترده در صنعت استفاده می‌شوند. از این رو، خوردگی آهن در محیط‌های اسیدی مشکلات اقتصادی عمده‌ای را برای صنایع ایجاد می‌کند؛ که از جمله آن، کاهش ضخامت سازه‌های فلزی در اثر ایجاد محصولات خوردگی محلول، نظیر Fe^{2+} خواهد بود [1]. به منظور کاهش خوردگی آهن، می‌توان روش‌های مناسبی را به کار گرفت که یکی از آن‌ها استفاده از ترکیبات شیمیایی موسوم به بازدارنده است. این ترکیبات، روی سطح آهن جذب می‌شوند و از برهم‌کنش آهن با عوامل خورنده جلوگیری می‌کنند [2]. ترکیبات به کار رفته به عنوان بازدارنده خوردگی در صنعت، می‌توانند معدنی مانند سولفیت سدیم، کروم و فسفات، و یا آلی مانند آمین، آمید و ایمیدازول باشند. به دلیل سمیت و مشکلات زیست‌محیطی مواد معدنی، استفاده از ترکیبات آلی رو به گسترش است [3]. ویژگی‌های بازدارنده شامل حجم و جرم مولکول و پارامترهای هندسی و الکترونیکی آن بر جذب بازدارنده روی سطح فلز تأثیر می‌گذارد. وجود هترواتم‌هایی مانند نیتروژن و اکسیژن، و نیز پیوندهای دوگانه در ساختار ترکیب بازدارنده، چگالی الکترونی آن را افزایش می‌دهد [4-6]. یک برهم‌کنش بین بازدارنده با چگالی الکترونی بالا به عنوان دهنده الکترون، و فلز با اوربیتال خالی یا نیمه پر شده به عنوان گیرنده الکترون، رخ داده و برهم‌کنش ایجاد می‌شود.

در سال‌های اخیر، پلیمرها به عنوان بازدارنده‌هایی کارا، برای خوردگی فلزات مختلف در نظر گرفته شده‌اند [7,8]. پلیمرها به دلیل مراکز جذب زیاد در ساختارشان در مقایسه با مونومرشان، امکان جذب سطحی بیشتری روی فلز مورد محافظت، دارند. پلیمرها به صورت مصنوعی و طبیعی وجود دارند و در نتیجه پیوند شیمیایی بین واحدهای کوچک موسوم به مونومر ایجاد می‌شوند. یک عیب بازدارنده‌های آلی به ویژه پلیمرهای مصنوعی، سنتز گران و پیچیده آن‌ها می‌باشد [9]. پلیمرهای طبیعی دسترسی راحت داشته و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه هستند. از این رو، می‌توانند جایگزینی مناسب برای بازدارنده‌های معدنی و یا پلیمرهای سنتزی باشند [10]. ترکیب ژله‌ای آگار که از جلبک‌های دریایی می‌توان آن را استخراج کرد، دارای دو پلی‌ساکارید به نام‌های آگارز و آگاروپکتین می‌باشد. بخش عمده آگار را آگارز

استفاده از هیدروکلریک اسید، پروتونه کردن ساختار پلیمر است که برهم‌کنش الکترواستاتیک آنیون هالید را با پلیمر تقویت می‌کند. در پایان زمان اختلاط، رسوبات به دست آمده توسط قیف بوختر و کاغذ صافی واتمن درجه ۱ صاف شدند و با آب دوبار تقطیر شسته شدند تا اسید اضافی حذف گردد. رسوبات در دمای 50°C به مدت ۱۲h خشک شدند، دمای خشک کردن باید پایین باشد، تا ساختار پلیمر تخریب نشود. به منظور سطح تماس بالاتر، رسوبات با استفاده از آسیاب گلوله‌ای پودر شدند.

آماده‌سازی نمونه‌ها

قطعات آهن با ضخامت ۱ mm و مساحت $1 \times 1 \text{ cm}^2$ بریده شدند. پس از سوهان کاری، با کاغذ سمباده ۱۵۰ تا ۲۰۰۰ مورد پولیش مکانیکی قرار گرفتند. از استون برای حذف آلودگی‌های آلی، در سطح آهن استفاده شد. مطالعات گراویمتری و میکروسکوپی روی این نمونه‌ها انجام شد. برای مطالعات الکتروشیمیایی از نمونه‌های آهن با مساحت سطح واحد استفاده شد.

روش آنالیز گراویمتری

تحلیل گراویمتری یا وزن‌سنجی بر اساس مقاله [19] انجام شد. به این منظور، در ابتدا نمونه‌ها توسط ترازو توزین شدند. آن‌گاه برای مدت ۲h در محلول سولفوریک اسید ۰/۵M با غلظت معین از بازدارنده، در چهار دمای مختلف ۲۰ تا 50°C غوطه‌ور گردیدند. سپس، نمونه‌ها بیرون آورده شدند و با آب و استون، آبکشی و خشک شدند. مجدد نمونه‌ها وزن شدند. در نهایت کاهش وزن محاسبه شد. غلظت‌ها به صورت جرم (g) بازدارنده افزوده شده به محیط، تقسیم بر حجم محلول خورنده (l) گزارش شده‌اند.

آماده‌سازی نمونه برای بررسی‌های میکروسکوپی

در مطالعات مورفولوژیک با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نمونه‌های آهن به مدت ۱۶h در محلول سولفوریک اسید ۰/۱M دارای ۵g/l بازدارنده قرار داده شدند. نمونه شاهد (Blank) در محلول سولفوریک اسید فاقد بازدارنده قرار گرفت. سپس، نمونه با آب و استون آبکشی شد و در هوا خشک گردید و در بسته‌های پلاستیکی زیپ‌دار تحت گاز نیتروژن برای مطالعه میکروسکوپی به آزمایشگاه مربوطه ارسال گردید.

بازدارنده شود. شعاع بالای یون هالید، قطبش‌پذیری آن را آسان‌تر می‌کند و جذب سطحی بازدارنده روی سطح فلز را بهبود می‌بخشد. چگالی الکترونی هالیدها، باعث شده است آن‌ها یک دهنده الکترون خوب به حساب آیند. از میان هالیدهای مختلف، یدید با شعاع بالاتر و الکترونگاتیویته کمتر احتمالاً گزینه مناسبی خواهد بود. از این رو در مقاله حاضر، از آگارز به عنوان بازدارنده پلیمری برای خوردگی آهن در محیط اسیدی استفاده شده است و بهبود فعالیت بازدارندگی آگارز در حضور یون یدید مطالعه شده است. چهار نمونه آگارز - یدید با چهار نسبت جرمی مختلف، تهیه و بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

آگارز با جرم مولکولی ۱۲۰۰۰۰ Da و پتاسیم یدید از شرکت Merck خریداری شدند. در تهیه تمامی محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شده است. محلول سولفوریک اسید با غلظت مشخص به عنوان محیط خورنده انتخاب گردید. خلص‌سازی بیشتر روی مواد شیمیایی انجام نشده است.

دستگاه‌ها

سیستم سه الکترودی متصل به الکتروآنالیزر SAMA ۵۰۰ ساخت اصفهان/ ایران برای آنالیز پتانسیل مدار باز (OCP) و پلاریزاسیون تافل (Tafel) مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه Atuo lab ۳۰۲N PG STSTE از کمپانی Metrohm که به همراه نرم‌افزار NONA۲،۱ برای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. مورفولوژی سطح آهن، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل M۳۹۰۰ KYKYEM بررسی گردید. توپوگرافی نمونه‌های آهن در حضور بازدارنده‌ها، توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از شرکت آرا پژوهش مدل No.0101/A کنترل گردید.

تهیه بازدارنده‌ها

نمونه‌های بازدارنده با مخلوط کردن آگارز و یدید پتاسیم، در هیدروکلریک اسید ۰/۵ M به مدت ۴h با نسبت‌های جرمی مختلف آگارز به KI به صورت ۰:۴، ۱:۳، ۲:۲ و ۳:۱ تهیه و به ترتیب، AG، AG-I، AG-2I و AG-3I نام‌گذاری شدند. علت

که I'_{cor} دانسیته جریان خوردگی در غیاب بازدارنده و I_{cor} دانسیته جریان خوردگی در حضور غلظت معینی از بازدارنده است.

$$\theta = \frac{I.E.\%}{100} \quad (2)$$

افزایش درصد بازدارندگی بازدارنده و میزان پوشاندگی سطح در غلظت‌های بالاتر بازدارنده، بر کارایی ترکیبات پیشنهادی به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در محیط اسیدی دلالت دارد. افزایش نسبت ید به آگارز در ساختار بازدارنده چگالی الکترونی را افزایش می‌دهد و باعث افزایش عملکرد بازدارنده می‌شود. حسب نتایج، شیف‌ت پتانسیل خوردگی (E_{cor}) به سوی مقادیر منفی در حضور بازدارنده‌ها، نشان از کند شدن نیم واکنش‌های آندی و کاتدی خوردگی می‌باشد [21]. واکنش خوردگی شامل ایجاد گونه‌های میانی، تشکیل شده حین جذب عامل خورنده توسط اتم‌های سطح فلز مانند FeOH است. تولید چنین گونه-های میانی می‌تواند تحت تأثیر حضور بازدارنده قرار گیرد. از این رو، حضور بازدارنده شیب شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی تافل را تغییر می‌دهد. بر اساس جدول (۱) تغییر همزمان شیب‌های آندی و کاتدی با افزایش غلظت بازدارنده، اثر بازدارنده را بر هر دو نیم واکنش خوردگی تأیید می‌کند. نتیجه‌گیری می‌شود که بازدارنده‌های معرفی شده از نوع مختلط می‌باشند.

میزان جریان خوردگی در حضور بازدارنده‌ها، قابل مقایسه با مطالعات دیگر می‌باشد: در [22] از عصاره گل رز به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محیط اسیدی استفاده شد. طبق نتایج این مقاله، در حضور ۸۰۰ ppm از بازدارنده مذکور، دانسیته جریان خوردگی برابر $44 \mu A/cm^2$ مشاهده شد. خوردگی آهن در محیط سولفوریک اسید با بازدارنده‌های مبتنی بر کیتوزان در [23]، مورد مطالعه قرار گرفته است. درصد بازدارندگی ۴۶/۷۹٪ در حضور ۲۰ mg/l از بازدارنده گزارش شده است. آنتی بیوتیک‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محیط اسیدی در [24] مورد استفاده قرار گرفتند. در حضور ۰/۵۲ M از تتراسایکلین و استرپتومایسین در صد بازدارندگی به ترتیب ۳۰/۹۵٪ و ۴۰/۴۸٪ گزارش شده است.

برای مطالعه جذب سطحی بازدارنده روی آهن، نمونه‌ها برای ۱۲h در آب مقطر حاوی ۵g/l بازدارنده غوطه‌ور شدند. در ادامه، نمونه‌ها از محلول خارج شدند و بدون آنکه آبکشی شوند، در دمای اتاق خشک شدند و در بسته‌های پلاستیکی زیپ‌دار تحت گاز نیتروژن به آزمایشگاه مربوطه ارسال شدند.

روش آنالیزهای الکتروشیمیایی

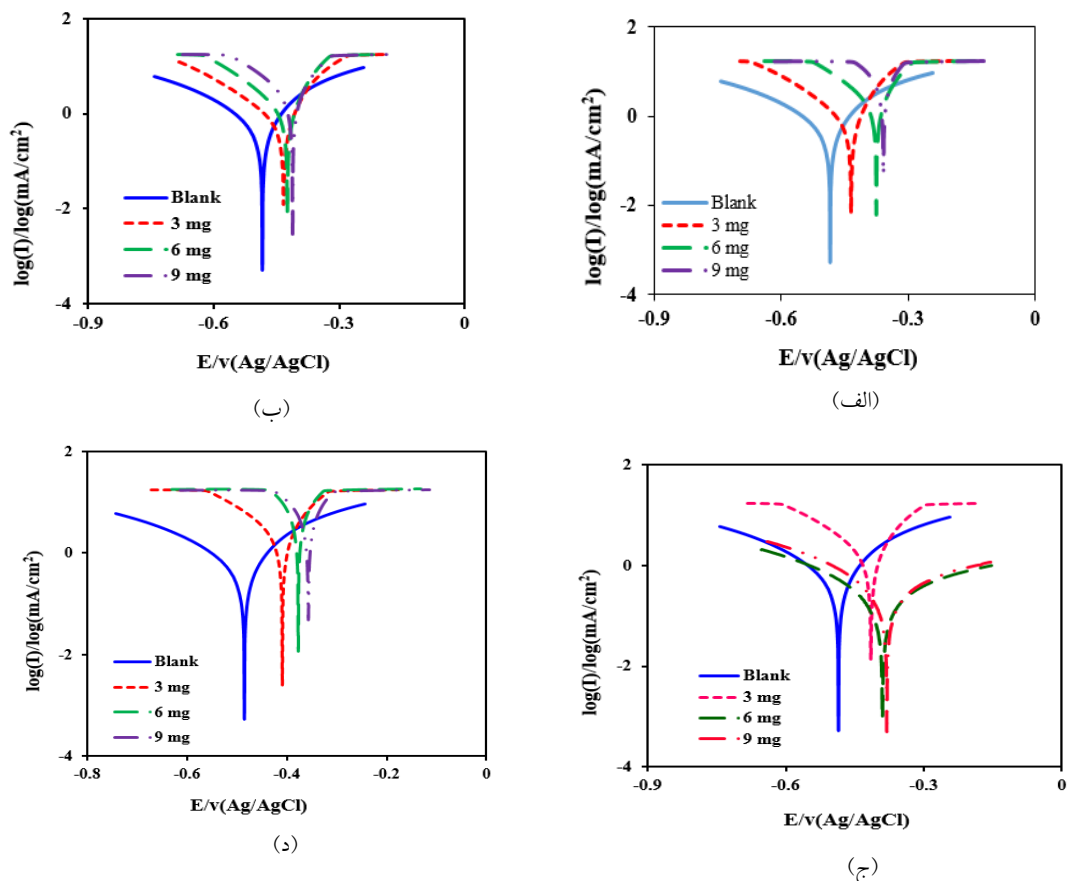
نمونه آهن آماده شده به عنوان الکتروکد کار استفاده شد. در سل سه‌الکترودی، یک سیم پلاتین به عنوان الکتروکد شمارنده انتخاب شد. برای مطالعات پتانسیل مدار باز و پلاریزاسیون تافل، الکتروکد کالومل اشباع (SCE) و برای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی الکتروکد Ag/AgCl به عنوان الکتروکد مرجع، استفاده شدند. الکترولیت ۱۵ml محلول ۰/۵M سولفوریک اسید بدون هوادهی بود. جرم معینی از نمونه‌های پودری بازدارنده آماده شده، به الکترولیت داخل سل الکتروشیمیایی افزوده شد و غلظت بازدارنده در محیط با واحد $mg.L^{-1}$ یا همان ppm تعیین گردید. از روش ولتامتری حول OCP برای آنالیزهای پلاریزاسیون تافل استفاده شد [20]. در ابتدا OCP برای ۱۰۰۰s ثبت و محدوده پتانسیل برای بررسی پلاریزاسیون تافل به صورت $\pm 0/25V$ انتخاب شد. بررسی‌ها با سرعت روبش ۰/۱V/s انجام گردید.

نتیجه‌ها و بحث

پلاریزاسیون تافل

بررسی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های آهن با سطح مقطع واحد، در سولفوریک اسید ۰/۵M در حضور بازدارنده‌ها انجام شد. شکل (۱) منحنی‌های تافل را در غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ها نشان می‌دهد. نتایج استخراج شده از این مطالعه برای چهار بازدارنده در جدول (۱) گزارش شده است. مقایسه اجمالی نتایج در غیاب و حضور بازدارنده، تأثیر مثبت بازدارنده بر افزایش مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، کاهش دانسیته جریان خوردگی (I_{cor}) و افت سرعت خوردگی (C.R.) را نشان می‌دهد. پارامترهای درصد بازدارندگی (I.E.%) و میزان پوشاندگی سطح توسط بازدارنده (θ) به کمک داده‌های الکتروشیمی به ترتیب با معادلات (۱) و (۲) محاسبه و گزارش گردید.

$$\%I.E. = \frac{I'_{cor} - I_{cor}}{I'_{cor}} \times 100 \quad (1)$$



شکل ۱ منحنی‌های تافل برای نمونه آهن در غلظت‌های مختلف بازدارنده: (الف) AG، (ب) AG-I، (ج) AG-2I و (د) AG-3I در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M در سرعت روبش ۰/۰۱ V/s و دمای اتاق

جدول ۱ پارامترهای پلاریزاسیون تافل برای خوردگی آهن در غیاب و حضور بازدارنده در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M

θ	%I.E.	C.R. (mpy)	I_{cor} (mA/cm ²)	R_p (Ω)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	E_{cor} (v)	OCP (V)	غلظت mg/l	بازدارنده
-	-	177/6 7	0/389	55/28	0/12	0/10	-0/681	-0/600	0	Blank
0/32	31/62	121/5 3	0/266	82/77	0/11	0/09	-0/687	-0/625	3	AG
0/34	33/93	117/7 0	0/257	81/61	0/08	0/11	-0/656	-0/616	6	
0/36	39/59	107/4 3	0/235	78/40	0/10	0/08	-0/687	-0/585	9	
0/40	40/10	106/5 6	0/233	78/00	0/09	0/08	-0/686	-0/600	3	AG-I
0/41	40/87	104/9 7	0/230	88/71	0/08	0/11	-0/655	-0/602	6	
0/42	41/90	103/5 0	0/226	100/5	0/09	0/13	-0/647	-0/603	9	
0/43	43/44	100/8 1	0/220	102/5	0/12	0/09	-0/679	-0/606	3	AG-2I
0/48	47/81	92/96	0/203	108/3	0/11	0/09	-0/665	-0/604	6	
0/49	49/36	90/13	0/197	85/42	0/07	0/09	-0/646	-0/605	9	
0/53	52/70	84/24	0/184	98/72	0/09	0/08	-0/663	-0/598	3	AG-3I
0/60	59/64	81/14	0/157	111/6	0/08	0/10	-0/647	-0/604	6	
0/59	59/38	72/15	0/158	123/7	0/09	0/09	-0/652	-0/595	9	

بازدارنده می‌باشند. کمیت پوشانندگی سطح (θ) فلز توسط بازدارنده نیز با رابطه (۱۰) محاسبه گردید:

$$\theta = \frac{I.E.\%}{100} \quad (10)$$

با توجه به نتایج برآورد می‌شود که در حضور بازدارنده‌ها، مقدار اتلاف جرم و سرعت خوردگی نسبت به هنگامی که بازدارنده در محیط نیست، کاهش می‌یابد. به علاوه، بالا رفتن غلظت بازدارنده موجب افزایش درصد بازدارندگی و کمیت پوشانندگی، کاهش سرعت خوردگی و اتلاف جرم می‌شود. نتایج حاکی است که با افزودن یدید پتاسیم عملکرد بازدارنده افزایش می‌یابد. ترتیب کارایی بازدارندگی بر اساس نتایج گراویمتری به صورت $AG-3I > AG-2I > AG-I > AG$ می‌باشد.

جدول ۲ نتایج گراویمتری بازدارنده‌های مختلف در غلظت‌های متفاوت در دمای $20^\circ C$ و مدت تماس ۲h

بازدارنده	غلظت (g/l)	M (g)	(g/cm ² .h) C.R. $\times 10^{-3}$	I.E.%	θ
Blank	۰	۰/۲۲۸۱	۱۴/۲۵	-	-
AG	۰/۱	۰/۱۶۵۸	۱۰/۳۶	۲۶/۱۲	۰/۲۶۱۲
	۰/۳	۰/۱۴۵	۹/۰۶	۳۶/۴۳	۰/۳۶۴۳
	۰/۵	۰/۱۲۷۴	۷/۹۶	۴۴/۱۴	۰/۴۴۱۴
AG-I	۰/۱	۰/۱۰۷۴	۶/۷۱	۵۲/۹۱	۰/۵۲۹۱
	۰/۳	۰/۰۹۸۲	۶/۱۳	۵۶/۹۴	۰/۵۶۹۴
	۰/۵	۰/۰۷۹۵	۴/۹۶	۶۵/۱۴	۰/۶۵۱۴
AG-2I	۰/۱	۰/۰۳۳۷	۲/۱۰	۸۵/۲۲	۰/۸۵۲۲
	۰/۳	۰/۰۲۷۶	۱/۷۲	۸۷/۹۰	۰/۸۷۹۰
	۰/۵	۰/۰۲۶۸	۱/۶۷	۸۸/۲۵	۰/۸۸۲۵
AG-3I	۰/۱	۰/۰۲۶۱	۱/۶۳	۸۸/۵۵	۰/۸۸۵۵
	۰/۳	۰/۰۲۶۰	۱/۶۲	۸۸/۶۰	۰/۸۸۶۰
	۰/۵	۰/۰۲۵۸	۱/۶۱	۸۸/۶۸	۰/۸۸۶۸

برای مشخص کردن اثر دما بر خوردگی آهن، تست گراویمتری در دماهای مختلف و زمان یکسان انجام شد. نتایج آن در جدول (۳) ارزیابی شده است. نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد که با افزایش دما، سرعت خوردگی همانند واکنش‌های شیمیایی دیگر، افزایش می‌یابد؛ از این رو پیش‌بینی می‌شود بازدارندگی کاهش یابد [25]. مقادیر توابع ترمودینامیکی برای

تست گراویمتری

در انحلال آهن درون محیط اسیدی، نیم واکنش اکسایش فلز، به صورت معادله (۳) می‌باشد:



نیم واکنش احیا رخ داده در محیط اسیدی شامل چند مرحله است. ابتدا، یون‌های H^+ از توده محلول اسیدی، جذب سطح فلز می‌شوند.



سپس، یون‌های جذب سطحی شده، یک الکترون از فلز دریافت کرده و به اتم هیدروژن تبدیل می‌شوند. الکترون مورد نظر از نیم واکنش ۳، یعنی انحلال فلز تأمین می‌گردد.



در ادامه، دو اتم هیدروژن جذب سطحی شده، در سطح فلز با یکدیگر ترکیب شده و مولکول هیدروژن در سطح فلز ایجاد می‌شود.



در نهایت، مولکول هیدروژن سطح فلز را ترک می‌کند و وارد توده محلول می‌شود. از تجمع مولکول‌های هیدروژن، حباب‌های گاز هیدروژن ایجاد می‌گردد.



حلالیت بالای محصولات پس از خوردگی آهن، منجر به کاهش جرم فلز در محلول اسیدی می‌شود. مطالعه گراویمتری برای نمونه‌های آهن در غیاب و حضور بازدارنده‌ها در دمای $20^\circ C$ به مدت ۲h انجام شد و نتایج مربوط به آن در جدول (۲) گزارش گردید. در مطالعه گراویمتری کاهش جرم رخ داده حین خوردگی محاسبه می‌شود. از این رو، سرعت خوردگی (C.R.) به کمک اختلاف جرم قبل و بعد از خوردگی (M) طبق رابطه (۸) محاسبه می‌شود.

$$C.R. = \frac{M}{A \times t} \quad (8)$$

که M جرم کاهش یافته، A مساحت سطح و t مدت زمان غوطه‌وری می‌باشد. درصد بازدارندگی نمونه‌ها به عنوان معیاری از عملکرد آن‌ها با رابطه (۹) تعیین گردید:

$$I.E.\% = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100 \quad (9)$$

M_0 و M به ترتیب مقدار کاهش جرم در غیاب و حضور

فرایند خوردگی آهن در اسید، به کمک معادله آرنیوس (رابطه ۱۱) محاسبه می‌شود [26]:

$$\ln(C.R.) = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (11)$$

که در آن E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت عمومی گازها و A ضریب ثابت می‌باشد. انرژی فعال‌سازی از رسم $\ln C.R.$ بر حسب $1/T$ به دست می‌آید. نمودارهای مربوط به آن در شکل (۲) آورده شده است. از رسم $\ln C.R./T$ بر حسب $1/T$ منحنی خطی معادله آیرینگ به کمک رابطه (۱۲) به دست می‌آید [24].

$$\ln\left(\frac{C.R.}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (12)$$

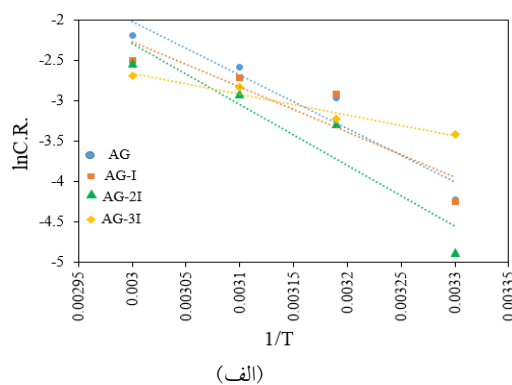
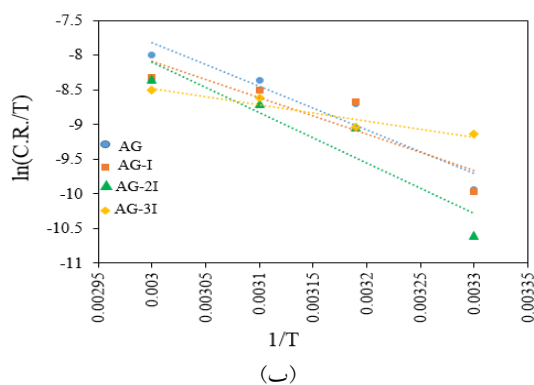
که h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتزمن، ΔS^\ddagger آنتروپی فعال‌سازی و ΔH^\ddagger آنتالپی فعال‌سازی می‌باشند. پذیرفته شده است که اگر انرژی اکتیواسیون برای فرایند جذب سطحی ترکیب روی فلز

پایین باشد، جذب شیمیایی و قوی‌تر است و انرژی اکتیواسیون بالا نمایانگر جذب فیزیکی است [27]. مقادیر انرژی فعال‌سازی به دست آمده مطابق جدول (۴) نشان می‌دهد که تغییر نسبت دیدید در ساختار بازدارنده نوع برهم‌کنش بازدارنده با سطح فلز را دچار تغییر می‌کند. به عبارت دیگر، مکانیسم برهم‌کنش با تغییر نسبت دیدید یکسان نخواهد بود. مقادیر مثبت ΔH^\ddagger برای دو بازدارنده AG-2I و AG-3I دلالت بر آن دارد که فرایند در حضور این دو بازدارنده، بر خلاف بازدارنده‌های AG و Ag-I، گرماگیر است [28].

مقادیر منفی ΔS^\ddagger برای تمامی بازدارنده‌ها به علت آن است که کمپلکس فعال در مرحله تعیین کننده سرعت، به مرحله انحلال فلز ارتباط دارد. به طوری که مقادیر مثبت ΔS^\ddagger عدم وابستگی بین کمپلکس فعال مرحله تعیین کننده سرعت و مرحله انحلال فلز را نشان می‌دهد. برای ترکیبات، پیشنهادی مشاهده نشده است [29].

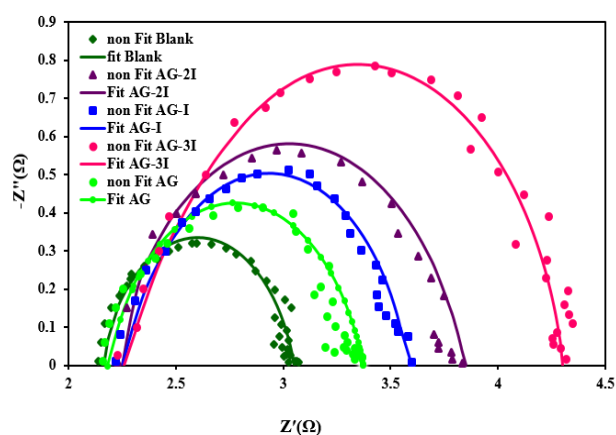
جدول ۳ تست گراویمتری در حضور ۰/۱۲۵ g/l بازدارنده در دماهای متفاوت و مدت تماس ۲h

بازدارنده	T(K)	M (g)	C.R. $\times 10^{-3}$ (g/cm ² .h)	ln C.R.	C.R./T $\times 10^{-5}$
AG	۲۹۳	۰/۰۷۹۵	۴/۹۶	-۵/۳۰	۱/۶۹
	۳۰۳	۰/۱۱۴۲	۷/۱۳	-۴/۹۴	۲/۳۵
	۳۱۳	۰/۴۱۸۳	۲۶/۱۴	-۳/۶۴	۸/۳۵
	۳۲۳	۰/۷۶۵۴	۴۷/۸۳	-۳/۰۴	۱۴/۸۰
AG-I	۲۹۳	۰/۰۲۶۱	۱/۶۳	-۶/۴۱	۰/۵۷
	۳۰۳	۰/۲۷۴۹	۱۷/۱۸	-۴/۰۶	۵/۶۶
	۳۱۳	۰/۴۹۰۷	۳۰/۶۶	-۳/۴۸	۹/۴۹
	۳۲۳	۰/۶۹۰۴	۴۳/۱۵	-۳/۱۴	۱۳/۷۸
AG-2I	۲۹۳	۰/۰۲۰۴	۱/۲۷	-۶/۶۶	۰/۴۳
	۳۰۳	۰/۰۶۷۱	۴/۱۹	-۵/۴۷	۱/۳۸
	۳۱۳	۰/۰۹۹۵	۶/۲۱	-۵/۰۸	۱/۹۸
	۳۲۳	۰/۲۰۰۶	۱۲/۵۳	-۴/۳۷	۳/۸۷
AG-3I	۲۹۳	۰/۱۹۴۱	۱۲/۱۳	-۴/۴۱	۴/۱۳
	۳۰۳	۰/۴۳۵۶	۲۷/۲۲	-۳/۶۰	۸/۹۸
	۳۱۳	۰/۵۳۲۸	۳۳/۳۰	-۳/۴۰	۱۰/۶۳
	۳۲۳	۱/۱۴۰۰	۷۱/۸۱	-۲/۶۳	۲۲/۲۲



شکل ۲ منحنی‌های (الف) آرنیوس و (ب) آیرینگ بر اساس نتایج گراویمتری آهن در حضور بازدارنده‌های مختلف با غلظت ۰/۱۲۵ g/l و دماهای گوناگون و مدت تماس ۲h

Y_0 آدمیتانس (برابر پارامتر ظرفیت در خازن ایدئال و عکس امپدانس) و n درجه خشن بودن سطح است که بین -۱ تا +۱ می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود، اختلاف فقط در توان n وجود دارد که مقدارش بین صفر و یک خواهد بود. امپدانس کل در منحنی از رابطه $(\frac{R_{ct}}{2})^2 = Z'^2 + (Z'' - (\frac{R_{ct}}{2} + R_s))^2$ تبعیت می‌کند که این رابطه معادله یک دایره به شعاع $\frac{R_{ct}}{2}$ و فاصله مرکز دایره از مبدأ برابر با $\frac{R_{ct}}{2} + R_s$ است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در نمودار نایکوئیست با بیشتر شدن قطر نیم‌دایره، میزان مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در مقابل خوردگی افزایش یافته است [30].



شکل ۳ منحنی‌های نایکوئیست برای خوردگی آهن در محلول اسیدسولفوریک ۰/۱M و بازدارنده‌های مختلف طبق مدار معادل $[R_s(QR_{ct})]$ در پتانسیل مدار باز و محدوده فرکانس ۰/۱-۱۰ kHz

طبق شکل (۳)، افزودن بازدارنده سبب افزایش قطر نیم‌دایره

جدول ۴ داده‌های استخراج شده از تست گراویمتری آهن در حضور بازدارنده‌های مختلف با غلظت ۰/۱۲۵ g/l

بازدارنده	E_a (kJ/mol)	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (kJ/mol K)
AG	۳۱/۲۶	-۸/۹۳	-۳۰۷/۷۴
AG-I	۳۱/۲۶	-۸/۹۳	-۳۰۷/۷۴
AG-2I	۵۹/۱۹	۵۷/۳۹	-۹۷/۰۵
AG-3I	۴۱/۳۲	۳۹/۴۴	-۱۶۳/۸۵

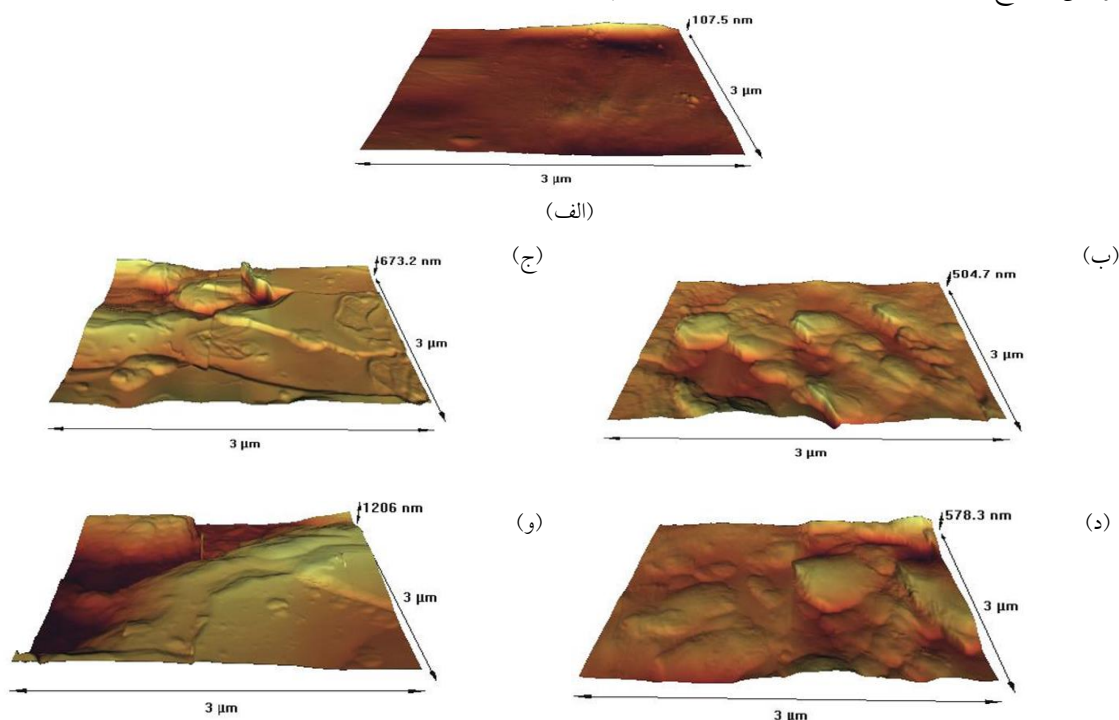
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های نایکوئیست برای نمونه‌های آهن در محلول سولفوریک اسید ۰/۱M در شکل (۳) در غیاب و حضور بازدارنده‌های مختلف در پتانسیل مدار باز و محدوده فرکانس ۰/۱-۱۰ kHz نشان داده شده است. وجود نیم‌دایره رفتار خازنی و تشکیل لایه مضاعف در سطح فلز را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج مشاهده شده مدار $[R_s(QR_{ct})]$ به عنوان مدار معادل پیشنهاد می‌گردد، که R_s نشان دهنده مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و Q یک خازن غیر ایدئال است. به دلیل آنکه صفحات لایه دوگانه ایجاد شده بین الکترولیت و سطح الکتروود، دقیقاً با هم موازی نیستند و صفحه الکتروود ناهمگون و زبر می‌باشد، نیم دایره نایکوئیست از تقارن خارج شده و به سمت بیضوی شدن میل کرده است؛ به عبارت دیگر، خازن غیر ایدئال شکل گرفته است. تفاوت خازن ایدئال و غیر ایدئال در فرمول امپدانس می‌باشد. امپدانس خازن ایدئال برابر است با $Z = \frac{1}{j\omega C}$ و در خازن غیر ایدئال برابر است با $Z = \frac{1}{(Y_0 j\omega)^n}$ که با توجه به این فرمول‌ها، j عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ ، ω زاویه فاز، C ظرفیت خازن،

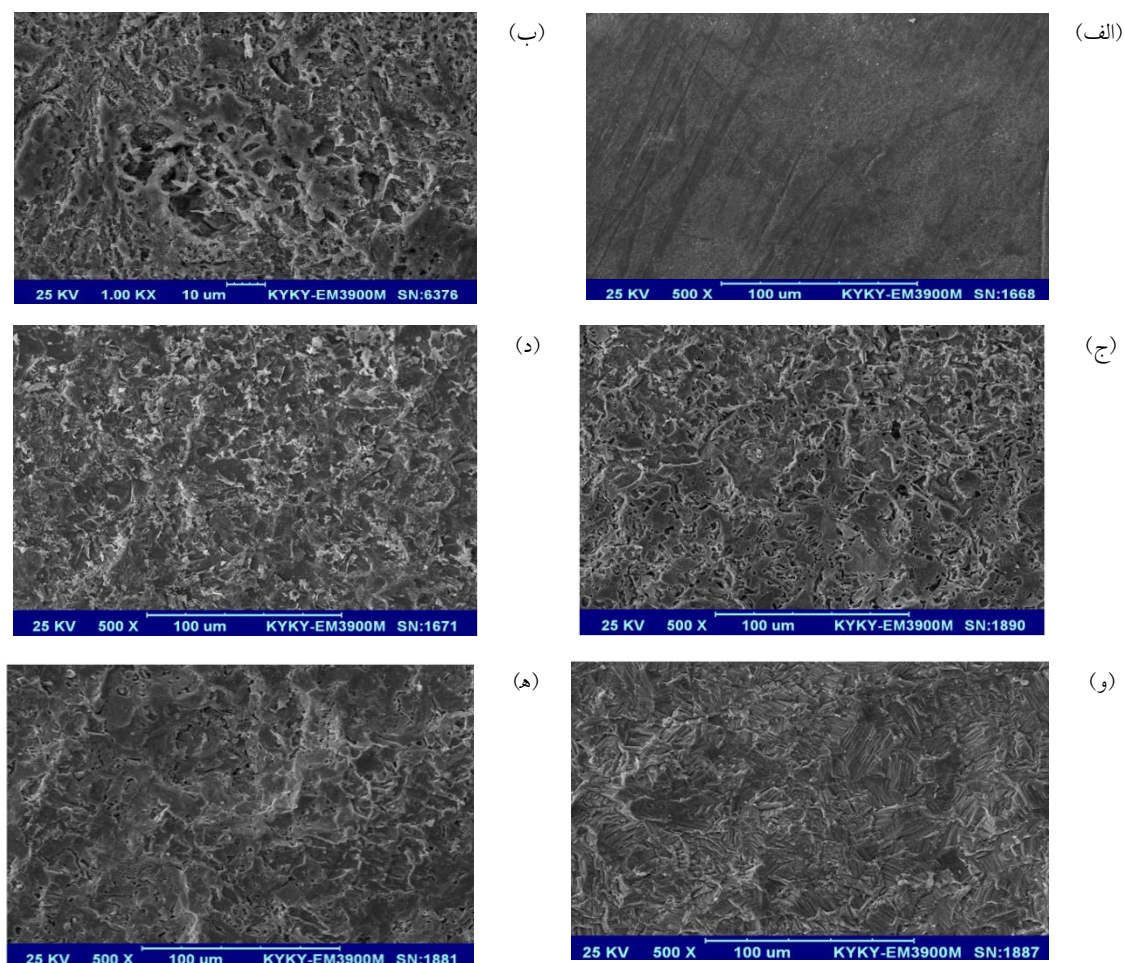
یعنی افزایش ظرفیت لایه دوگانه غیرایده‌آل (Q) و افزایش مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌شود. پس جذب سطحی بازدارنده‌ها بر سطح آهن تأیید می‌شود. مقدار R_{ct} در غیاب بازدارنده برابر Ω و در حضور AG برابر $1/44 \Omega$ می‌باشد. مقدار n برای بازدارنده‌های معرفی شده برابر $0/8$ می‌باشد. در حضور ترکیبات پیشنهادی، بازدارنده در سطح فلز جذب سطحی شده و باعث تغییر در اختلاف پتانسیل بین فلز و محیط می‌شود. در سطح تماس فلز و الکترولیت یک لایه دوگانه تشکیل می‌شود [31]. حضور بازدارنده در لایه دوگانه الکتریکی موجب تغییر ساختار و ترکیب نسبی آن می‌شود. به این واسطه، ظرفیت لایه دوگانه قبل و بعد از افزودن بازدارنده تغییر خواهد داشت. حین جذب سطحی بازدارنده، مولکول‌های آب جذب شده از روی سطح فلز جدا شده و بازدارنده جایگزین آن‌ها می‌شود؛ به دلیل آنکه انرژی جذب سطحی بازدارنده و فلز، بهینه‌تر از انرژی جذب سطحی مولکول‌های آب و فلز می‌باشد [32].

بررسی‌های میکروسکوپی

شکل (۴) توپولوژی سطح آهن در شرایط مختلف بررسی شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را نشان می‌دهد. مقایسه شکل (۴-الف) با شکل‌های (۴-ب) تا (۴-و) نشان می‌دهد که افزایش ارتفاع در حضور بازدارنده نشان دهنده جذب



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ AFM سطح آهن در آب مقطر: (الف) در غیاب بازدارنده و در حضور ۵ g/l از بازدارنده، (ب) AG، (ج) AG-I، (د) AG-2I، (و) AG-3I



شکل ۵ تصاویر SEM از سطح آهن: (الف) خورده نشده، (ب) خورده شده در غیاب بازدارنده و خورده شده در حضور بازدارنده، (ج) AG، (د) AG-I، (و) AG-2I و (ه) AG-3I

نتیجه گیری

چهار نمونه آگارز - یدید با نسبت‌های مختلف جرمی به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در محیط اسیدی تهیه شد و اثر هم‌افزایی آگارز و یدید در این تحقیق، مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد بازدارنده با افزایش غلظت آگارز افزایش یافت و در حضور یدید پتاسیم به طور قابل توجهی بهبود یافت. نتایج نشان داد که بازدارنده‌های معرفی شده از نوع بازدارنده مختلط با جذب فیزیکی می‌باشند. بر اساس نتایج پلاریزاسیون تافل، پوشاندندگی سطح برای چهار بازدارنده AG، AG-I، AG-2I و AG-3I روند افزایشی به ترتیب برابر ۰/۳۶، ۰/۴۲، ۰/۴۹ و ۰/۵۹ در غلظت ۹mg/l بازدارنده داشته است. نتایج EIS نشان داد که بازدارنده‌های حاوی یدید، با تغییر لایه دوگانه الکتریکی، مقاومت انتقال بار را افزایش دادند. به نظر می‌رسد که ادغام یدید در ساختار

پلیمر، چگالی الکترونی پلیمر را بهبود می‌بخشد.

فهرست نمادها

AG	مخلوط آگارز - پتاسیم یدید با نسبت ۴ : ۰
AG-I	مخلوط آگارز - پتاسیم یدید با نسبت ۳ : ۱
AG-2I	مخلوط آگارز - پتاسیم یدید با نسبت ۲ : ۲
AG-3I	مخلوط آگارز - پتاسیم یدید با نسبت ۱ : ۳
R _p	مقاومت پلاریزاسیون
I _{cor}	دانسیته جریان خوردگی
C.R.	سرعت خوردگی
%I.E.	درصد بازدارندگی
θ	پوشاندندگی سطح

تقدیر و تشکر

پژوهش حاضر در قالب بخشی از یک پروژه درون‌دانشگاهی و با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان انجام شده است. از این رو، نویسندگان بابت حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه سیستان و بلوچستان کمال تشکر را از آن مرکز دانشگاهی دارند.

OCP

 E_{cor} β

M

 M_0

A

t

T

پتانسیل مدار باز

پتانسیل خوردگی

شیب Tafel

کاهش جرم فلز در محیط خورنده در حضور بازدارنده

کاهش جرم فلز در محیط خورنده در غیاب بازدارنده

مساحت سطح فلز در معرض محیط خورنده

مدت زمان غوطه وری فلز در محیط خورنده

دمای محیط خورنده

مراجع

- [1] N. Jafari, S. A. Ahmadi and R. Razieh, "Experimental and computational study of Trachyspermum leaves extract as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in HCl," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 42, no. 10, pp. 3324-3337, 2023. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.1971031.5659>
- [2] S. Mahvidi, M. Gharagozlou, M. Mahdavian, and S. Naghibi, "Potency of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles as corrosion inhibitor for stainless steel; the pigment extract study," *Materials Research*, vol. 20, pp. 1492-1502, 2017. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0772>
- [3] S. Wilbur, H. Abadin et al, "Toxicological Profile for Chromium," Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), Atlanta (GA), 2012.
- [4] M.M. Kabanda L.C. Murulana et al, "Theoretical studies on phenazine and related compounds as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid medium," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, no. 8, pp. 7179-7205, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15777-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15777-4)
- [5] H. Ju, Zh. P. Kai, and Y. Li, "Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemical calculation," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 3, pp. 865-871, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.009>
- [6] A. Abdel Nazeer, H. M. El-Abbasy, and A. S. Fouda, "Antibacterial drugs as environmentally-friendly corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, pp. 921-939, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0605-y>
- [7] C. Verma, M. A. Quraishi, and K. Y. Rhee, "Aqueous phase polymeric corrosion inhibitors: Recent advancements and future opportunities," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 348, p. 118387, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118387>
- [8] N. A. Aljeaban, L. K. M. O. Goni, B. G. Alharbi, M. A. Jafar Mazumder, S. A. Ali, T. Chen, and H. A. Al-Muallem, "Polymers decorated with functional motifs for mitigation of steel corrosion: an overview," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2020, no. 1, p. 9512680, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9512680>
- [9] R. Sheikhpour, M. Edraqi, A. Musazadeh Moghadampour, "Use of environmentally friendly polymer corrosion inhibitors to protect metal structures in petrochemical industries," Fifth National Conference on Innovation and Technology in Life Sciences, Iranian Chemistry, Tehran, (1400). <https://civilica.com/doc/1426024>

- [10] S. A. Umoren and M. M. Solomon, "Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors—a review," *Open Materials Science Journal*, vol. 8, no. 1, pp. 39–54, 2014. <https://doi.org/10.2174/1874088X01408010039>
- [11] S. V. Lee and A. R. Bahaman, "Discriminatory power of agarose gel electrophoresis in DNA fragments analysis," *Gel Electrophoresis—Principles and Basics*, pp. 41–56, 2012. <https://doi.org/10.5772/36891>
- [12] R. Armisen and F. Galatas, "Production, properties and uses of agar," *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds*, FAO Fisheries Technical Paper, no. 288, pp. 1–57, 1987.
- [13] P. Zucca, R. Fernandez-Lafuente, and E. Sanjust, "Agarose and its derivatives as supports for enzyme immobilization," *Molecules*, vol. 21, no. 11, p. 1577, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21111577>
- [14] W. A. Siddiqui, M. Ch. Vishwa et al, "Inhibition of acid corrosion on mild steel with Agar in hydrochloric acid medium at different temperatures," *Material Science Research India*, vol. 4, no. 1, pp. 175–182, 2007. <http://dx.doi.org/10.13005/msri/040124>
- [15] R.S. Nathiya, S. Perumal et al, "Agarose as an efficient inhibitor for aluminium corrosion in acidic medium: an experimental and theoretical study," *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 3, pp. 1–17, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0103-2>
- [16] L. Larabi, Y. Harek et al, "Synergistic influence of poly(4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, pp. 833–839, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000035609.09564.e6>
- [17] A. Chetouani, K. Medjahed et al, "Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid," *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, pp. 312–316, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00019-5)
- [18] S.A. Umoren, Y. Li et al, "Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H₂SO₄: Synergistic effect of iodide ions," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 1777–1786, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.026>
- [19] A.A. Abdel-Azim, R. Milad et al, "Corrosion inhibition efficiency of water soluble ethoxylated trimethylol propane by gravimetric analysis," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 23, no. 1, pp. 15–20, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.02.003>
- [20] Ch. Rahal, M. Masmoudi et al, "Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 769, pp. 53–61, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.010>
- [21] R. Rosliza, H.B. Senin et al, "Electrochemical properties and corrosion inhibition of AA6061 in tropical seawater," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 312, no. 2–3, pp. 185–189, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.061>
- [22] Z. Sanaei, M. Ramezanzadeh et al, "Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 69, pp. 18–31, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013>

- [23] Z. Yavari, S. Nematiyan et al, "A simple strategy to increase inhibitory activity of chitosan towards iron corrosion in acidic media," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 227–234, 2020. <https://doi.org/10.56042/ijct.v27i3.28382>
- [24] M. Dehdab, Z. Yavari et al, "The inhibition of carbon-steel corrosion in seawater by streptomycin and tetracycline antibiotics: an experimental and theoretical study," *Desalination*, vol. 400, pp. 7–17, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.007>
- [25] Y. He, R. Shuai et al, "Temperature dependence of adsorption and effectiveness for a pyrimidinium-type corrosion inhibitor on mild steel," *Corrosion*, vol. 80, no. 2, pp. 177–186, 2024. <https://doi.org/10.5006/4346>
- [26] G. Ayyannan, K. Karthikeyan et al, "Chemical and electrochemical investigations of high carbon steel corrosion inhibition in 10% HCl medium by quinoline chalcones," *Ionics*, vol. 19, pp. 919–932, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0812-y>
- [27] I. R. Burrows, K. L. Dick, and J. A. Harrison, "A comparison of the rate of copper deposition at mercury, copper amalgam and copper metal," *Electrochimica Acta*, vol. 21, no. 2, pp. 81–84, 1976. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85041-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85041-4)
- [28] Kh. U. Ilyas, E. Budiayati, N. Hidayati, and T. Widayatno, "Thermodynamic study of chitosan as a corrosion inhibitor for carbon steel in chloride solutions (NaCl and HCl) at various temperatures and concentrations," *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, vol. 27, no. 12, pp. 569–579, 2024. <https://doi.org/10.14710/jksa.27.12.569-579>
- [29] N. Setti, A. Barrahi et al, "Structural effect of bipyrazole derivatives on corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl: weight loss, electrochemical measurements, XPS/SEM surface analysis, DFT and MC simulations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 27, no. 10, pp. 5371–5394, 2025. <https://doi.org/10.1039/D4CP02946A>
- [30] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 289–305, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF02368532>
- [31] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science & Business Media, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- [32] J. Wang, L. Cui et al, "Corrosion inhibition effect of sycamore leaf extract on copper in H₂SO₄ solution," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 6689–6702, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.067>

